

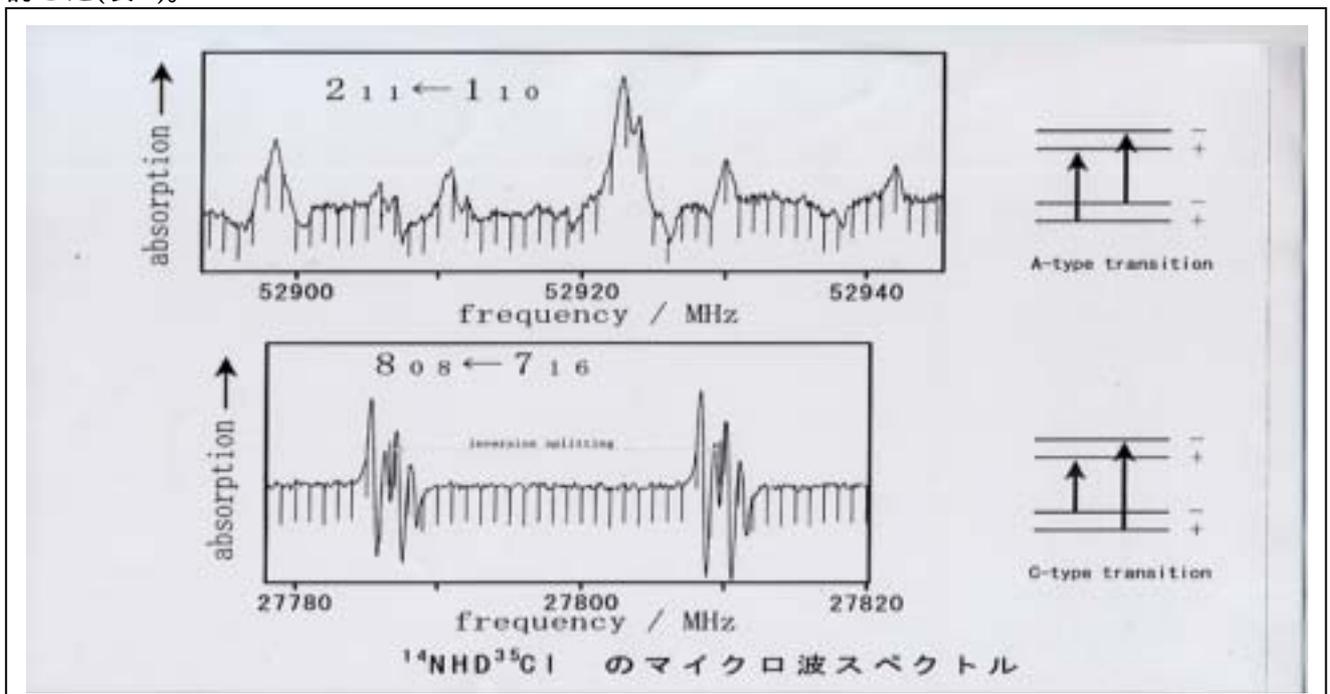
(東京農工大<sup>a</sup>、放送大院<sup>b</sup>、東工大院理<sup>c</sup>、上智大理工<sup>d</sup>)

増子栄一<sup>a</sup>、濱田嘉昭<sup>b</sup>、溝口麻雄<sup>c</sup>、久世信彦<sup>d</sup>、 酒泉武志<sup>d</sup>

**[序]**増子らは高分解能 FTIR により NH<sub>2</sub>Cl の振動回転スペクトルを観測し、すべての基準振動モードと多数の倍音と結合音を観測した。それぞれの 0 と 6 つの振動モードの回転定数、4 次および 6 次の遠心力歪定数を報告した<sup>1</sup>。NH<sub>2</sub> 基縦ゆれモードだけでなく、N-Cl 伸縮振動モードまでが反転分裂を示した<sup>1</sup>。その重水素化合物 (ND<sub>2</sub>Cl、HNDCI) の FTIR スペクトルは非常に複雑なスペクトルであった。解析に当たり、振動基底状態の回転定数と遠心力歪定数が必要となり、ND<sub>2</sub>Cl(<sup>35</sup>Cl と <sup>37</sup>Cl) と HNDCI(<sup>35</sup>Cl と <sup>37</sup>Cl) の純回転スペクトルを観測した。ND<sub>2</sub>Cl と HNDCI は Lister 等<sup>2</sup>が <sup>35</sup>Cl 種のみ 3 本の低遷移 a 型 R 枝から回転定数 (*B*, *C*), <sup>35</sup>Cl 核 と <sup>14</sup>N 核の核四極子結合定数を報告している。我々はこれらのデータを参考に重水素化合物の <sup>35</sup>Cl 種と <sup>37</sup>Cl 種の回転定数 (*A*, *B*, *C*)、4 次の遠心力歪定数および <sup>35</sup>Cl 核と <sup>14</sup>N 核の核四極子結合定数を決定したので報告する。また NH<sub>2</sub>Cl の窒素 塩素結合距離を類似分子と比較検討した。

**[実験]**マイクロ波スペクトルは 100kHz 矩形波 Stark 変調型分光器を用い、周波数範囲は 8~60 GHz で観測した。ND<sub>2</sub>Cl と HNDCI は ND<sub>3</sub> ガスを *N*-chlorosuccinimide に通し、直接導波管セルに導きフロー状態、室温下でマイクロ波スペクトルを観測した。

**[結果と考察]**ノーマル種 NH<sub>2</sub>Cl の反転分裂 (c 型遷移) は約 140 MHz であった。下記図に重水素化合物 HNDCI の *J* = 2(1,1) 1(1,0) と 8(0,8) 7(1,6) の遷移を示す。a 型遷移の反転分裂は観測されず、c 型遷移は約 2.3 MHz の反転分裂を示した。ND<sub>2</sub>Cl の c 型遷移の反転分裂は観測されなかった。ND<sub>2</sub>Cl は <sup>35</sup>Cl 種 2.9 本 (a-型 R 枝: 4 本、a-型 Q 枝: 8 本、c-型 R 枝: 1.7 本) と <sup>37</sup>Cl 種 1.8 本 (a-型 R 枝: 4 本、c-型 R 枝: 1.4 本) を Watson's A-reduced Hamiltonian を用いて回転定数と 4 次の遠心力歪定数を決定した (表 1)。さらに (<sup>35</sup>Cl, <sup>14</sup>N 核) と (<sup>37</sup>Cl, <sup>14</sup>N 核) の核四極子結合定数を決定した。一方、HNDCI は <sup>35</sup>Cl 種 7 本 (a-型 R 枝: 4 本、c-型 R 枝: 3 本) と <sup>37</sup>Cl 種 7 本 (a-型 R 枝: 4 本、c-型 R 枝: 3 本) を観測した。塩素核と窒素核の核四極子結合定数は ND<sub>2</sub>Cl の値に固定し、また遠心力歪定数も固定して、lower state と higher state それぞれの回転定数を求めた (表 1)。NH<sub>2</sub><sup>35</sup>Cl と D<sub>2</sub>N-<sup>35</sup>Cl の塩素核 (<sup>35</sup>Cl 核) の核四極子結合定数と N-Cl 結合距離を類似分子と比較検討した (表 2)。



	ND <sub>2</sub> Cl			HND <sup>35</sup> Cl		
	ND <sub>2</sub> <sup>35</sup> Cl	Lister <sup>1)</sup>	ND <sub>2</sub> <sup>37</sup> Cl	Lower	Higher	Lister <sup>1)</sup>
<i>A</i> /MHz	141030.885(72)		141025.405(79)	187897.82(68)	187918.84(92)	
<i>B</i> /MHz	12594.481(6)	12594.00	12370.042(7)	13352.993(88)	13352.906(97)	13352.97
<i>C</i> /MHz	12055.356(6)	12055.67	11849.562(6)	12860.068(48)	12860.016(61)	12860.05
<i>J</i> /kHz	18.342(23)		17.706(28)			
<i>J<sub>K</sub></i> /kHz	318.15(56)		306.78(64)			
<i>κ</i> /kHz	2219.3(fixed)		2219.3(fixed)			
<i>J</i> / kHz	0.8717(17)		0.8150(15)			
<i>κ</i> /kHz	157.78(61)		157.78(fixed)			
<i>P<sub>bb</sub></i> /u <sup>2</sup>	2.68898(2)		2.68890(2)			
<i>aa</i> (Cl) /MHz	-99.49(15)	-99.07(8)	-78.56(15)			
<i>bb-cc</i> /MHz	-2.76(26)		-3.62(29)			
<i>bb</i> (Cl) /MHz	48.36(20)	48.03(3)	37.47(20)			
<i>cc</i> (Cl) /MHz	51.12(20)	51.04(20)	41.09(20)			
<i>aa</i> (N) /MHz	5.42(25)	5.1(7)	5.41(31)			
<i>bb-cc</i> /MHz	4.68(32)		4.08(48)			
<i>bb</i> (N) /MHz	-0.37(28)	0.2(1)	-0.66(30)			
<i>cc</i> (N) /MHz	-5.05(28)	-5.03(17)	-4.74(30)			

( ): ,  $P_{bb} = (I_c + I_a I_b) / 2$

- 1) E. Masuko, S. Shin, Y. Hamada, *J. Mol. Spectrosc.* **207**, 39 (2001).
- 2) G. Cazzoli, D. G. Lister, P. G. Favero, *J. Mol. Spectrosc.*, **42**, 286 (1972).
- 3) M. Sugie, H. Takeo, and C. Matumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 906 (1989).

	OCN-Cl	H <sub>2</sub> N-Cl	D <sub>2</sub> N-Cl	CH <sub>2</sub> =N-Cl	O <sub>2</sub> N-Cl	O=N-Cl
	Ref. 5	Ref. 1	This work	Ref.2	Ref.3	Ref.4
<i>aa</i> /MHz	-71.13(13)	-99.61(4)	-99.49(15)	-72.7(4)	-94.28	-48.7
<i>bb</i> /MHz	14.27(10)	47.7(1)	48.36(20)	30.1(6)	51.23	29.4
<i>cc</i> /MHz	56.86(10)	51.9(1)	51.12(20)	42.6(5)	43.05	19.3
<i>az</i> / °	31.4	2.60(8)	2.08	22.1	0	17.3
<i>zz</i> /MHz	-121.06	-99.81(5)	-99.69(15)	-93.0(4)	-94.28	-57.20
<i>yy</i> /MHz	56.86	47.10(10)	48.36(20)	42.6(5)	43.05	19.30
<i>xx</i> /MHz	64.20	52.71(15)	51.32(20)	50.4(6)	51.23	37.90
<i>q<sub>c</sub></i>	0.060	0.056	0.031	0.084	0.086	0.330
<i>i<sub>c</sub></i>	0.044	0.034	0.018	0.047	0.049	0.050
<i>i<sub>c</sub></i>	(0.091)	0.090	0.092	0.152	0.141	0.47
r (N-Cl) /	1.703(11)	1.748(1)		1.744(10)	1.840(5)	1.975(5)
MP2/6-31++G**	1.7142	1.7495		1.7494	1.8879	2.0285
B3LYP/6-31++G**	1.7309	1.7759		1.7765	1.8994	1.9961

z direction: N-Cl bond, y: out-of-plane, Ref.1(Lister, et al),  
 $i_c = (q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}$ ,  $i_c = (2/3)[(q_{xx} - q_{yy}) / eQq_{n10}]$ , Ref.2(Sugie, et al), Ref.3(D.J.Millen)  
 $eQq_{n10} = +109.74$  MHz for <sup>35</sup>Cl atom,  $i_c = 1 + (q_{zz} / eQq_{n10})$ , Ref.4(D.J.Millen), Ref.5(W.H.Hocking)